

**ORGANIC PHOSPHORUS COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION  
CONTAINING THE SAME**

**Patent number:** JP2003040897  
**Publication date:** 2003-02-13  
**Inventor:** SHIMIZU MINAKO; SATO KAZUNORI; YASUDA  
SHIGERU; TAKEUCHI HIDEO  
**Applicant:** TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
**- international:** C07F3/06; C07F9/6574; C08K3/08; C08K5/5313;  
C08L101/00; C07F3/00; C07F9/00; C08K3/00;  
C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C07F9/6574;  
C07F3/06; C08K3/08; C08K5/5313; C08L101/00  
**- european:**  
**Application number:** JP20010224796 20010725  
**Priority number(s):** JP20010224796 20010725

Report a data error here

**Abstract of JP2003040897**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoplastic resin having excellent color tone containing an organic phosphorus composition mainly composed of a DOP which forms no complex when it reacts with an organic compound, capable of being added to a thermoplastic resin with a high weighing accuracy, enabling easy homogeneous mixing and further enabling discoloring prevention. **SOLUTION:** An organic phosphorus composition is mainly composed of an organic phosphorus compound expressed by general formula (1) (wherein, R<1> and R<2> are each an organic group or a halogen atom; m and n are each an integer of 0-4; and when m or n is an integer of 2-4, R<1> and R<2> may be same to or different from each other). The organic phosphorus composition has a bulk density of  $\leq 2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ . The thermoplastic resin composition containing the organic phosphorus composition and having excellent transparency and coloring property is provided.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40897

(P2003-40897A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 F	9/6574	C 0 7 F	9/6574
	3/06		3/06
C 0 8 K	3/08	C 0 8 K	3/08
	5/5313		5/5313
C 0 8 L	101/00	C 0 8 L	101/00
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-224796 (P2001-224796)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 清水 美奈子

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 万紀

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 安田 滋

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機リン系組成物およびそれを含有する樹脂組成物

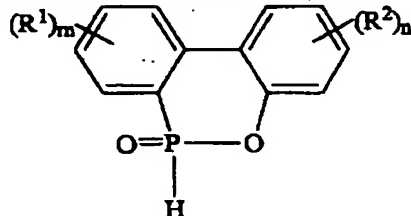
(57) 【要約】

【課題】 DOPを有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成せず、熱可塑性樹脂に添加混合する時に、計量精度が向上し、かつ容易に均一混合が可能となり、\*

\* 着色防止を可能とし色調の良好な熱可塑性樹脂を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1) :

【化1】



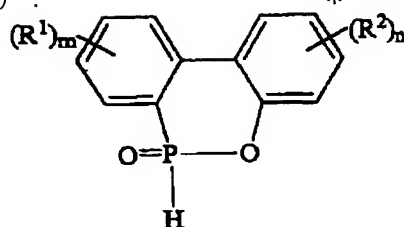
(1)

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は0~4の整数を示し、 $m$  または  $n$  が2~4の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。) で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物であって、該有

機リン系組成物の高密度が  $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下であることを特徴とする有機リン系組成物。および該有機リン系組成物を含有する透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) :



(1)

\* 【化 1】

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は 0~4 の整数を示し、 $m$  または  $n$  が 2~4 の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。) で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物であって、該有機リン系組成物の嵩密度が  $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下であることを特徴とする有機リン系組成物。

【請求項 2】 有機リン系化合物以外の化合物として、当該有機リン系化合物に対し、二価金属量として、二価金属量  $\leq 30 \text{ ppm}$  の範囲の二価金属化合物を含有してなる請求項 1 記載の有機リン系組成物。

【請求項 3】 二価金属が亜鉛である請求項 1 記載の有機

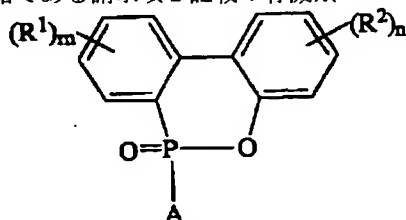
10 ※ リン系組成物。

【請求項 4】 ハロゲン化合物の含有量が、前記有機リン系化合物に対し、ハロゲン原子量として、 $250 \text{ ppm}$  以下である請求項 1~3 のいずれかに記載の有機リン系組成物。

【請求項 5】 前記有機リン系化合物以外に実質的に有機化合物を含有しない請求項 1~4 記載の有機リン系組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 のいずれかに記載の有機リン系組成物中の有機リン系化合物を、一般式 (4) :

20 【化 2】



(4)

(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は 0~4 の整数を示し、 $m$  または  $n$  が 2~4 の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。また、 $A$  は  $R^1$  及び  $R^2$  と同一又は異なる有機基を示す。) で表される有機リン系化合物に誘導してなる有機リン系組成物。

【請求項 7】 請求項 1~6 に記載の有機リン系組成物を★

★ 含有する透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物。

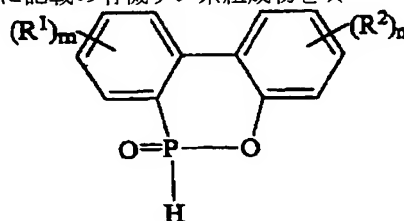
30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一般式 (1) :

【0002】

【化 3】



(1)

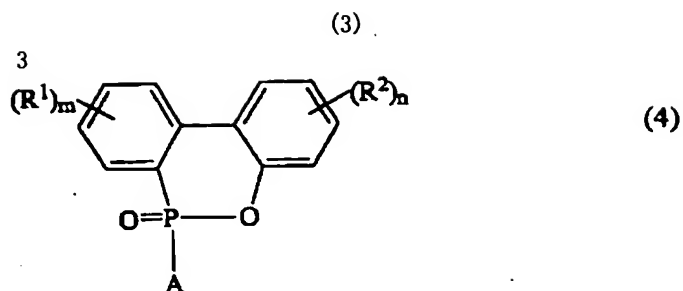
(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は 0~4 の整数を示し、 $m$  または  $n$  が 2~4 の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。) で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物に関し、さらに詳しくは該組成物の嵩密度が  $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下の

有機リン系組成物に関するものである。

【0003】 また、本発明は、前記有機リン系組成物中の前記一般式 (1) で示される有機リン系化合物を、一般式 (4) :

【0004】

【化 4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。また、 $A$ は $R^1$ 及び $R^2$ と同一又は異なる有機基を示す。)で表される有機リン系化合物に誘導してなる有機リン系組成物に関する。

【0005】さらに本発明は、一般式(4)を主成分として含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関する。前記一般式(1)または一般式(4)で示される有機リン系化合物を含有してなる有機リン系組成物は、たとえば、高分子化合物原料、潤滑油、有機化合物の酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、殺虫剤、着色防止剤、重合開始剤などの各種の用途に使用される。特に一般式(1)で表される化合物は熱可塑性樹脂の添加剤、可塑剤、好ましくは酸化防止剤として優れている。また、純度が上がることに

\*【0006】

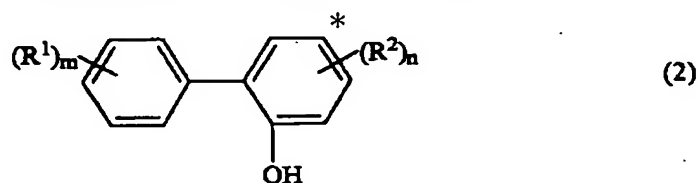
【従来の技術】従来より、前記一般式(1)で表される、6-オキソ- (6H) -ジベンゾ- (c, e)

(1, 2) -オキサホスホリンに代表される有機リン系化合物(以下、当該化合物をDOPともいう。)は、特公昭47-1643号公報、特公昭49-45397号公報、特公昭50-1799号公報、また最近では、特開平10-1490号公報、特開平7-145185号公報、特開平8-99983号公報、特表平10-510545号公報などに記載の製造方法により記載されている。

【0007】すなわち、DOPは、一般式(2)：

【0008】

【化5】

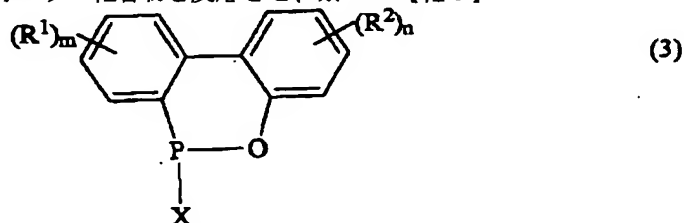


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。)で表されるオルソフェニルフェノール系化合物(以下、当該化合物をOPPともいう)に三ハロゲン化リン( $PX_3$ ：30  $X$ はハロゲン原子を示す)等のリン化合物を反応させ、※

※さらに塩化亜鉛等のフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式(3)：

【0009】

【化6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン原子を示す。)で表される化合物(以下、当該化合物をDOP-Xともいう。)を製造し、次いでDOP-Xを加熱下に水により加水分解する方法により製造している。

【0010】しかし、かかる方法においては、DOP-Xを製造する際に用いるフリーデル・クラフツ型触媒である塩化亜鉛等の亜鉛化合物が、得られるDOP中に残存する。当該亜鉛化合物等の二価金属化合物は、DOPを他の有機化合物と反応させる際にDOPとコンプレックスを形成して、不溶物を形成するため、二価金属含有量の少ないDOPが望まれている。

【0011】また得られた一般式(1)の化合物はフロック状であり、熱可塑性化合物に混合する場合粉碎する必要がある、このため均一混合が十分にできず、透明性、着色防止に対して不十分であった。

【0012】

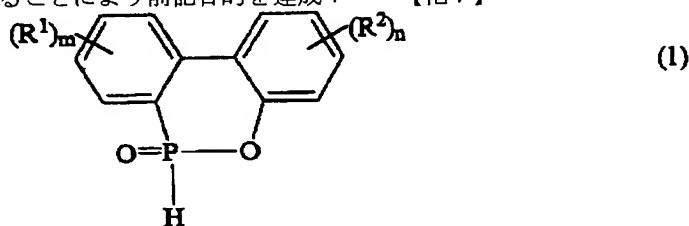
【発明が解決しようとする課題】本発明は、DOPを有機化合物と反応させた際にコンプレックスを形成せず、熱可塑性樹脂に添加混合する時に、計量精度が向上し、かつ容易に均一混合が可能となり、着色防止を可能とし色調の良好な熱可塑性樹脂を提供することを課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、DOPから誘導された化合物を微粉末状にすることにより前記目的を達成\*

\*しうることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①一般式(1)：

【化7】



(式中、R¹ 及び R² は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹ 及びR² はそれぞれ同一又は異なっているもよい。)で表される有機リン系化合物を主成分として含有してなる有機リン系組成物であって、該有機リン系組成物の嵩密度が2.00 cm³/g以下であることを特徴とする有機リン系組成物。

②有機リン系化合物以外の化合物として、当該有機リン系化合物に対し、二価金属量として、二価金属量≤30 ppmの範囲の二価金属化合物を含有してなる前記①記載の有機リン系組成物。

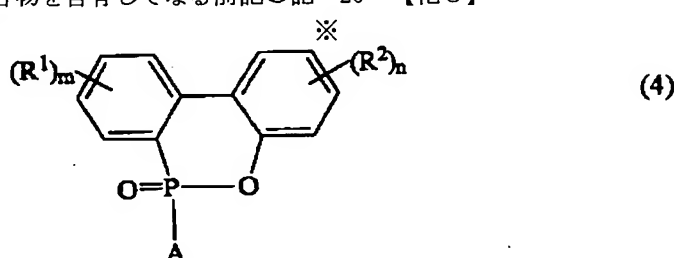
※③二価金属が亜鉛である前記①記載の有機リン系組成物。

④ハロゲン化合物の含有量が、前記有機リン系化合物に対し、ハロゲン原子量として、250 ppm以下である前記①～③のいずれかに記載の有機リン系組成物。

⑤前記有機リン系化合物以外に実質的に有機化合物を含有しない前記①～④記載の有機リン系組成物。

⑥前記①～⑤のいずれかに記載の有機リン系組成物中の有機リン系化合物を、一般式(4)：

【化8】



(式中、R¹ 及び R² は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹ 及びR² はそれぞれ同一又は異なっているもよい。また、AはR¹ 及びR² と同一又は異なる有機基を示す。)で表される有機リン系化合物に誘導してなる有機リン系組成物。

⑦前記①～③に記載のリン化合物を含有する透明性、着色性の優れた熱可塑性樹脂組成物である。

【0014】本発明において、前記DOPを主成分とする有機リン系組成物中には、通常、製造で生じるハロゲン化合物が残存するが、当該ハロゲン化合物の含有量は、DOPに対し、ハロゲン原子量として、250 ppm以下とするのが好ましい。DOPに対する、ハロゲン原子量は少ない程よく、150 ppm以下とするのがより好ましい。ハロゲン原子量を低減させることにより、他の添加剤と組み合わせた時に着色防止の効果を顕著に発現させる。また、前記DOPを主成分とする有機リン系組成物に、DOPの原料であるOPP等のDOP以外の有機化合物を実質的に除去したものは、高度に白色であり、減圧蒸留などの溶融精製工程を特に必要とせず、精製工程の簡略化が可能である。また、かかる有機リン系組成物は、通常、粉末状を呈し、粉末状物は取り扱い

が容易であり計量精度があがり、特に嵩密度が2.00 cm³/g以下、好ましくは1.82 cm³/g以下なら有機溶媒への溶解も迅速になり溶解性も良好であり生産性に優れる。なお、DOP以外の有機化合物を実質的に含有していないとは、有機リン系組成物が粉末状を呈する程度に、有機リン系組成物中のDOPの純度が高いことをいい、たとえば、有機リン系組成物におけるDOP以外の有機化合物の含有量が10000 ppm以下の場合をいう。

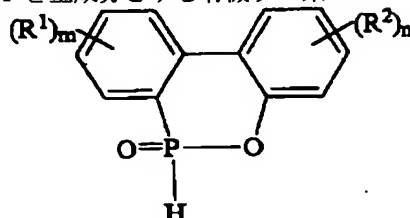
【0015】本発明のDOPの製造方法においては、加水分解工程における、DOP-Xと水の割合は等モル比に設定することにより、ハロゲン化水素ガスを含む廃液(たとえば、塩酸廃液等)の生成がなくなり、しかもハロゲン化水素ガスを定量的に分離でき、DOP中のハロゲン化合物の含有量を低減できる。また、得られたDOPの純度を向上するための、精製工程(b)として、DOPをさらに加水分解し、脱水環化する工程を設けることにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物をより効果的に除去できる。

【0016】また、DOP-Xの製造にあたり、原料である粗OPPを有機溶媒で洗浄して高純度化する工程(c)を施すことにより、DOP-X、DOP中の目的

化合物以外の有機化合物の含有率を低減でき、DOP-X、DOPの純度を簡易な操作により向上することができる。

【0017】さらに、DOP-Xに精製工程(a)を施した後に、加水分解する工程を施すことにより、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物の除去や、DOP中の亜鉛化合物の含有量等の調整により有効に行うことができる。

【0018】また前記DOPを主成分とする有機リン系\*

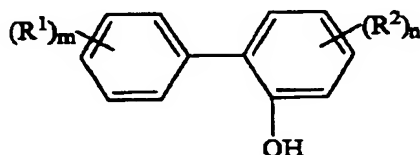


(1)

(式中、R¹及びR²は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0～4の整数を示し、mまたはnが2～4の整数の場合にR¹及びR²はそれぞれ同一又は異なっているもよい。)で表される有機リン系化合物(DOP)を主成分とする有機リン系組成物は、その調製法は特に制限されるものではない。

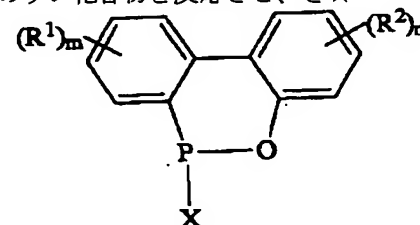
【0021】なお、本発明において多少含有される二価金属化合物としては、各種の亜鉛化合物、マンガン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、バリウム化合物、銅化合物、鉄化合物、コバルト化合物などが挙げられる。

【0022】なお、前記一般式(1)中のR¹、R²の※



(2)

(式中、R¹、R²、n、mは前記と同じ。)で表されるオルソフェニルフェノール誘導体(OPP)に三ハロゲン化リン(PX₃：Xは塩素原子または臭素原子等のハロゲン原子を示す)等のリン化合物を反応させ、さ★



(3)

(式中、R¹、R²、n、mは前記と同じ。Xはハロゲン原子を示す。)で表される化合物(DOP-X)を製造する。前記OPPと三ハロゲン化リンのモル比(OPP：三ハロゲン化リン)は、通常1：1～2程度、好ましくは1：1.1～1.5程度である。

\*組成物中の有機リン系化合物から誘導される、一般式(4)で表される有機リン系誘導体は、DOPに各種の用途に応じて適宜に有機基(A)を導入したDOP誘導体であり、リン原子含有量は1500ppm以下、さらには6500ppm以下とするのがより好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)：

【0020】

【化9】

※有機基としては、たとえば、直鎖もしくは分岐鎖の炭素数1～4程度のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、シクロアルキル基等の炭化水素基、当該アルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基に対応するアルコキシ基、アリールオキシ基等、カルボキシ基またはそのエステル基等の各種のものを例示でき、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等を例示できる。DOPの調製は、たとえば、一般式(2)：

【0023】

【化10】

★さらにフリーデル・クラフツ型触媒の存在下に加熱縮合させて、一般式(3)：

【0024】

【化11】

【0025】三ハロゲン化リンとしては三塩化リン、三臭化リンがあげられるが、通常、三ハロゲン化リンとしては、三塩化リンが用いられる。なお、本発明の有機リン系組成物に残存するハロゲン化合物の殆どは、三ハロゲン化リンに由来するため、三ハロゲン化リンとして三

塩化リンを用いた場合のハロゲン化合物含有量は、塩素化合物含有量である。

【0026】フリーデル・クラフツ型触媒としては、通常、塩化亜鉛を用いるのが好ましいが、塩化亜鉛以外にも塩化第一銅、塩化第二銅、塩化スズ、塩化水銀、塩化鉄などの金属ハロゲン化物、そのほかに、金属亜鉛、金属アルミニウム、金属銅またはこれらの金属酸化物で反応系内においてハロゲン化物に変化しうるものを用いることができる。

【0027】前記触媒の使用量は、本発明の有機リン系組成物が少なくとも前記所定量の二価金属化合物を含むように用いるが、通常は、OPP100重量部に対し0.05～3部程度、好ましくは0.1～1部程度である。

【0028】反応温度は、通常、30～250℃程度、好ましくは50～230℃程度で、あり、反応時間は反応温度、触媒使用量等他の反応条件によるが、通常3～35時間程度、好ましくは5～15時間である。反応の終了は、反応進行に伴って発生するハロゲン化水素ガスがなくなった時点とする。

【0029】次いで、DOP-Xを加熱下に水により加水分解することによりDOPを製造する。加水分解の反応温度は、50～250℃程度、反応時間は1～10時間程度である。

【0030】水の使用割合は、DOP-Xの等モル相当量以上であれば特に制限はないが、DOP-Xと水を等モル相当比で反応させた場合には、ハロゲン化水素ガスを含む廃液（たとえば、塩酸廃液等）の生成がなく、しかもハロゲン化水素ガスを定量的に分離でき、好ましい。DOP-Xと水を等モル比で反応させる方法では、DOP-Xと水をモル比で1：1の割合で反応させ、反応により生成するハロゲン化水素ガスをその生成速度に合わせて除去しながら反応させる。加水分解反応の終了は、反応進行に伴って発生するハロゲン化水素ガスがなくなった時点とする。

【0031】一方、加水分解に過剰量の水を用いた場合には、DOPはさらに加水分解されるため、DOPの加水分解物を単離した後に、DOPの加水分解物を加熱脱水環化してDOPにする。加熱脱水環化は、通常10～15kPa程度の減圧下、110～180℃程度で行う。

【0032】また、前記加水分解は、有機溶媒の存在下に行うこともできる。有機溶媒としては、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。有機溶媒の使用量は原料OPP100重量部に対し1000重量部程度以下、好ましくは500重量部以下である。

【0033】このようにして、通常、DOPが製造されるが、本発明の有機リン系組成物は、かかるDOPの製

造工程において、得られるDOP中に前記所定量の二価金属化合物が含まれるように、またハロゲン化合物、DOP以外の有機化合物の含有率が少なくなるように調製される。

【0034】本発明有機リン系組成物は、嵩密度が2.00cm<sup>3</sup>/g以下の微粉末状であることを必須としているが、有機リン系組成物を微粉末状にする手段としては、粉碎等の他、以下に示す方法により、有機リン系組成物中の不純物を除去することにより、有機リン系組成物を微粉末状物で取得しうる。

【0035】たとえば、前記DOPの製造方法において、(a)DOP-Xを製造した後に精製する方法、(b)DOP-Xを加水分解した後に精製する方法により、前記本発明の有機リン系組成物を調製することができる。

(a)DOP-Xを製造した後に精製する方法では、触媒残渣およびハロゲン化合物を除去可能であり、得られる有機リン系組成物中の二価金属化合物の含有量を調整できる。またOPPに含まれる不純物も除去できる。

(a)の精製方法としては、具体的には得られたDOP-Xを、(a1)有機溶媒で洗浄する方法、(a2)減圧蒸留する方法、(a3)再結晶する方法等があげられる。(a1)有機溶媒で洗浄する方法に用いる有機溶媒としては、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。これらのなかでも、トルエンがOPP中の不純物をよく溶解し好ましい。有機溶媒の使用量は、通常、DOP-Xに対して0.05重量%以上であり、少量の有機溶媒によりDOP-Xを洗浄できる。有機溶媒の使用量の上限に制限はないが、通常、DOP-Xに対して50重量%以下とするのが適当である。洗浄精製はDOP-Xに有機溶媒を所定量添加して攪拌溶解した後に、上澄みを除去することにより行う。(a2)減圧蒸留する方法は、133Pa程度の減圧下、220～250℃程度で行う。(a3)再結晶する方法は、アルコール等で再結晶することにより行う。これら精製(a)のなかでも、(a1)の操作が簡易であり好ましい。

(b)DOPを加水分解した後に精製する方法では、触媒残渣、ハロゲン化合物、OPPに含まれる不純物を除去して、DOPの純度を向上させる。こうして得られたDOPは、高純度白色で微粉末状を呈する。(b)の精製は、DOP-Xの加水分解に過剰量の水を用いた場合には、DOPの加水分解物を単離した後に、これを加熱脱水環化するため、DOPの加水分解物に精製を(b1)施す。精製したDOPの加水分解物は白色結晶になる。

【0036】また、DOPの加水分解物の精製(b1)は、加水分解時の有機溶剤の存在の有無により、それに応じた精製を適宜に行う。たとえば、加水分解時に有機



溶剤が存在しない場合 (b1-1) には、DOPの加水分解物を蒸留する方法、再結晶する方法、アルカリ金属水酸化物を添加して加熱した後、脱色処理して、さらに酸析する方法等によりDOPの加水分解物の精製を行う。蒸留する方法、再結晶する方法は、精製(a)と同様の方法を採用できる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられ、脱色処理には活性炭、活性白土等が用いられ、酸析には硫酸、塩酸等が用いられる。

【0037】加水分解時に有機溶剤が存在する場合 (b1-2) には、水層を分離した後、必要に応じて加圧加熱下に油層を水で数回洗浄し、さらに油層から残留水分を除去した後、脱色処理することにより精製を行う。さらに必要により、水洗浄、有機溶媒洗浄、ろ過を行い、DOPの加水分解物の精製を行う。なお、脱色処理は上記同様の方法を採用できる。

【0038】一方、DOP-Xと等モル相当量の水を用いて加水分解反応を行った場合には、反応生成物としてDOPが得られるため、反応終了後、得られたDOPに精製(b2)を施す。DOPの精製(b2)は、DOPに有機溶媒を加えて冷却した後、生成物をろ過し、さらに有機溶媒で洗浄する方法、蒸留する方法、再結晶する方法などにより行うことができる(b2-1)。また、DOP-Xと等モル相当量の水を用いた加水分解反応により得られたDOPは、前記DOPの精製(b2-1)を施すことができる他に、得られたDOPに、さらに温水を添加して加水分解し、DOPを加水分解物に変換して(b1:b1-1、b1-2のいずれも)と同様の精製を施すことができる(b2-2)。この場合には、DOPの加水分解物は、精製(b2-2)の後、脱水環化する。なお、DOPの精製(b2)は、DOPに精製

(b1)を施した後に、さらに施すこともできる。これら精製(b)のなかでも、得られたDOPを、さらに加水分解した後、DOPの加水分解物に精製を施してから脱水環化する方法が好ましい(b2-2)。(b2-2)における精製手段としては(b1-1)と同様の操作が好ましい。特に、かかる精製を、DOP-Xと等モル相当量の水を用いて、加水分解反応を行うと塩酸廃水がなく、また効果的にDOPの加水分解精製を行うこと

\* ができDOPの純度を向上できる。

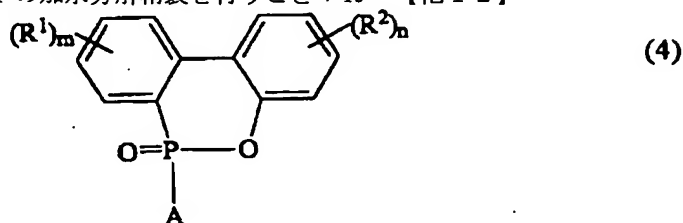
【0039】上記方法の他、(c)原料として高純度のOPPを用いる方法によれば、DOP以外の有機化合物の含有率を低減できる。高純度のOPPの調製は、通常、純度80%以上のOPPを、有機溶媒で洗浄することにより行う。有機溶媒としては、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族系溶媒等があげられる。これらのなかでも、トルエンがOPP中の不純物を最もよく溶解し好ましい。有機溶媒の使用量は、通常、OPPに対して0.05重量%以上であり、少量の有機溶媒によりOPPを洗浄できる。有機溶媒の使用量の上限に制限はないが、通常、OPPに対して50重量%以下とするのが適当である。洗浄精製はOPPに有機溶媒を所定量添加して攪拌溶解した後に、上澄みを除去することにより行う。なお、OPPの合成方法は、特開昭50-18444号公報、特開昭55-33417号公報、特開昭56-20533号公報、特開昭62-4442号公報、特開平5-201904号公報などに記載されているが、これらの方法では、OPPの出発原料であるジベンゾフラン、o-シクロヘキセニルシクロヘキサン、2-シクロヘキシルフェノールなどが、得られるOPP中に不純物として残存している。

【0040】DOPを主成分としてなる本発明有機リン系組成物は、上述のような製法により、嵩密度 $2.00\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状のものを得ることができるが、得られた本発明有機リン系組成物の融点は $116 \pm 3^\circ\text{C}$ 、二価金属量含有量、特に亜鉛金属の含有量は30ppm以下、好ましくは15ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下である。また塩素含有量も200ppm以下、好ましくは150ppm以下である。つまり、本発明組成物の純度は99.5%以上、さらには99.9%以上が好ましく、限りなく一般式(1)で示される有機リン化合物単独に近いものであるが、嵩密度 $2.00\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状を呈していることを特徴とするものである。

【0041】このようにして得られる本発明有機リン系組成物中のDOPは、一般式(4)：

【0042】

【化12】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は有機基又はハロゲン原子を示し、 $m$  及び  $n$  は0~4の整数を示し、 $m$  または  $n$  が2~4の整数の場合に  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一又は異な

っていてもよい。また、 $A$  は  $R^1$  及び  $R^2$  と同一又は異なる有機基を示す。) で表される有機リン系化合物に誘導される。

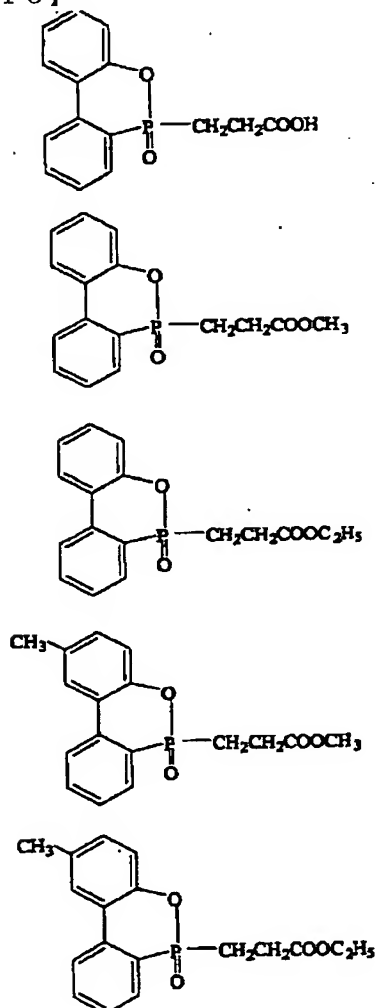
【0043】DOPの一般式(4)で表される有機リン系化合物への誘導は、たとえば、DOPを、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸系化合物にマイケル付加反応させる方法、アルデヒド化合物、カルボニル化合物等に付加させる方法、オキシラン化合物に付加する方法、DOPとフリーデル・クラフツ反応しうるフェノール系化合物等の芳香族系化合物を反応させる方法、DOPと脱水縮合しうる水酸基等を有する化合物を反応させる方法により合成できる。

【0044】なお、一般式(4)において有機基(A)は、特に制限されず、また有機基(A)は誘導体に直接導入されるものに限られない。有機基(A)が官能基を有する場合には、DOPに官能基を有する有機基(A)を導入する際にまたは導入した後に、当該官能基にさらに有機化合物等を反応させたものを含む。

【0045】かかる有機基(A)を有する一般式(4)で示される有機リン系化合物としては、具体的には、下記化学式(a)～(z)、( $\alpha$ )～( $\delta$ )で表されるものを例示できる。

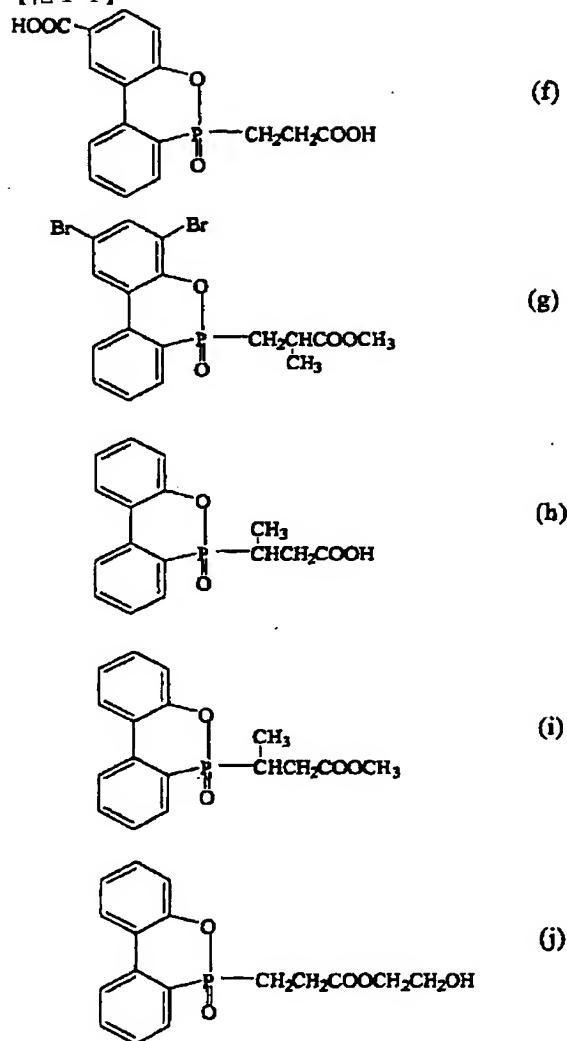
【0046】

【化13】



【0047】

【化14】

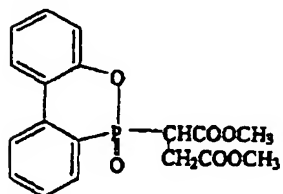
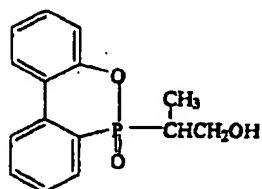
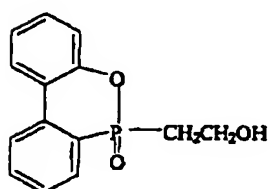
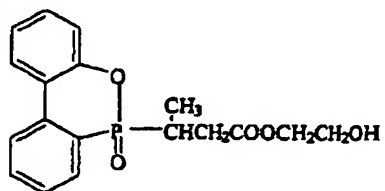
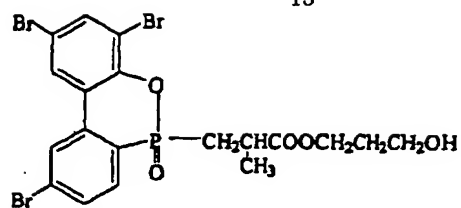


【0048】

【化15】

(9)

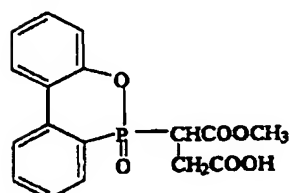
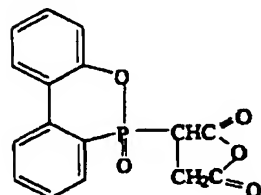
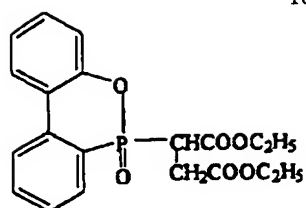
15



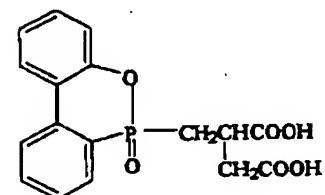
【0049】

【化16】

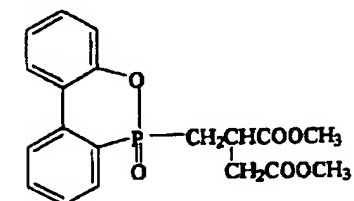
10



20



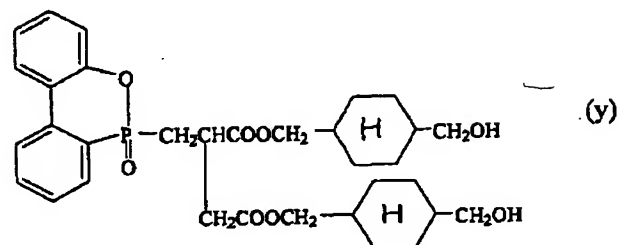
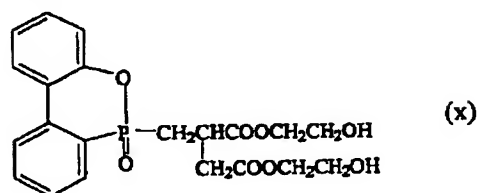
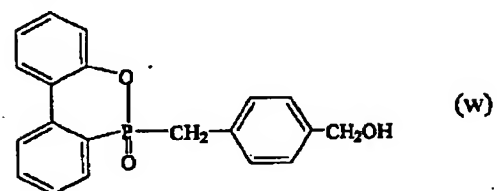
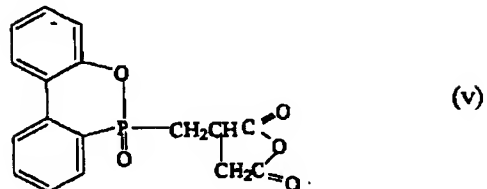
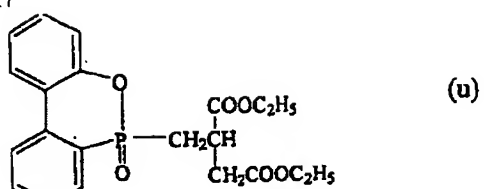
30



【0050】

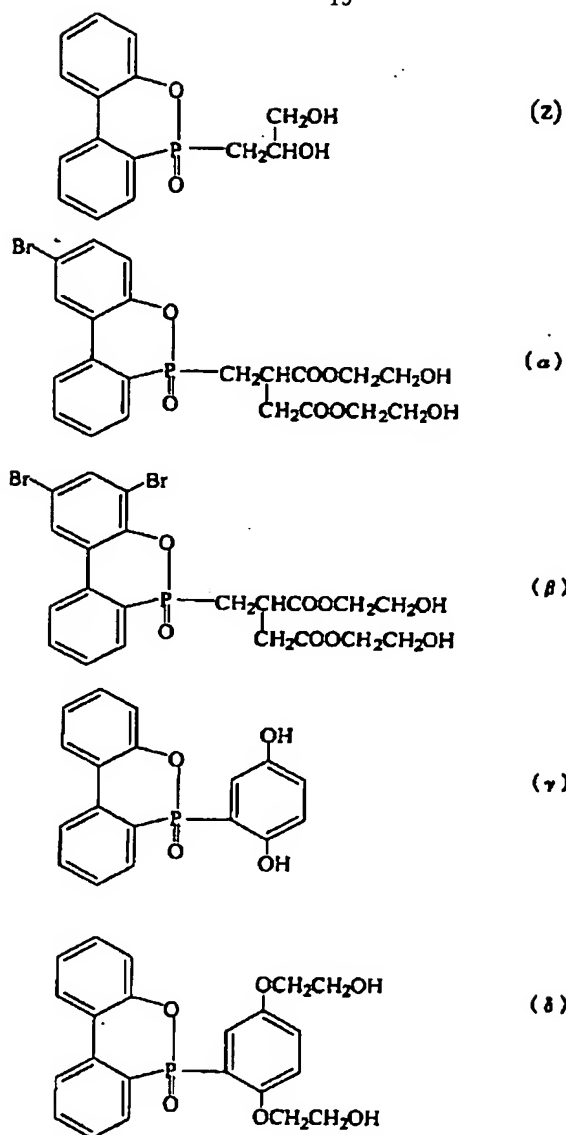
【化17】

17



【0051】

【化18】



【0052】次に、本発明有機リン系組成物は、たとえば、高分子化合物原料、潤滑油、有機化合物の酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、殺虫剤、着色防止剤、重合開始剤などの各種の用途に使用される。特に一般式(1)で表される化合物は熱可塑性樹脂の添加剤、可塑剤、好ましくは酸化防止剤として優れている。この場合の本発明に供せられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、メタクリル酸・スチレン共重合樹脂、メタクリル樹脂、ブタジエン・スチレン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂またはそれらのアロイ樹脂などが例示される。エポキシ樹

脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック等のジグリシジルエーテル化合物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のテトラグリシジル化合物のような公知なエポキシ樹脂を単独または混合して使用することができる。また、硬化剤としては有機酸無水物、ポリアミン系化合物、フェノール系化合物など通常使用されるものが例示される。

【0053】さらに本発明において、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐候性付与剤1重量部あたり0.01~10重量部の一般式(1)または(2)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物とを配合した場合に特に耐着色性に優れた熱可塑性樹脂が得られる。

【0054】たとえば、具体的に併用する添加剤としては、ヒンダードアミンの場合、ポリ〔{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}〕(チバガイギー社商品名でキマソープ944LD)、コハク酸ジメチル-1-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物(チバガイギー社商品名でチヌビン622LD)、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)(チバガイギー社商品名でチヌビン144)などがある。

【0055】含窒素ヒンダードフェノールでは、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸(日本サイアナミド社商品名サイアノックス1790)あるいは、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸(チバガイギー社商品名でIR3114)などがある。

【0056】金属塩ヒンダードフェノールでは、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジツルモノエチルホスホネートのカルシウム(IR1425WL)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルモノエチルホスホネートのニッケル(チバガイギー社商品名でイルガスターブ2002)、あるいは、同上化合物のマグネシウム塩などがある。

【0057】フェノール系では、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシル) ベンゼン (チバガイギー社商品名で I R 1330)、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバガイギー社商品名で I R 1010) などがある。

【0058】ヒンダードフェノール系では、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (スミライザー B HT)、*n*-オクタデシル-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6- (3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート、1, 3, 5-トリス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3- (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] -メタン (スミライザー BP-101)、3, 9-ビス [2-3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどがある。

【0059】硫黄系安定剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート (DLTDP)、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート (DSTDP)、ペンタエリスリトール-テトラキス (β-ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどがある。

【0060】これら添加剤の配合量としては、高分子重合体 100 重量部に対して、これらの耐侯付与剤から選ばれた少なくとも 1 種を配合し、0.01 重量部以上 10 重量部以下、好ましくは 0.01 重量部以上 8 重量部以下配合し、さらにかつ下記一般式 (1) または (2) であらわされるアルキルホスフィン酸化合物をこれらの耐侯付与剤に対して 0.01 重量部以上 10 重量部以下、好ましくは 0.01 重量部以上 8 重量部以下配合して耐着色を持たせるとともに透明性にも優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。詳細な機構はわからないが、特に本発明の有機リン系化合物を少量添加することにより他の添加剤の効果を顕著に発揮させることが推測される。嵩密度が  $2.00 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下、好ましくは  $1.82 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下にすることにより、熱可塑性樹脂への均一混合が容易となることも 1 要因と考えられる。

【0061】さらに本発明の有機リン系化合物は単独でポリオレフィン系の重合開始剤としても有効である。また通常のラジカル開始剤と併用することにより更に効果が顕著となる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンの重合にも寄与する。

【0062】

【実施例】次に本発明を実施例を用いて具体的に説明す

るが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。なお、各例中「部」「%」はいずれも重量基準である。また、本発明における嵩密度は、試験管に計量した 1 g の微粉末 DOP をいれて、その時の容積を読み取り、それを嵩密度とした。

【0063】実施例 1-1 (DOP 組成物の合成)

純度 95% の粗オルソフェニルフェノール (OPP) 1000 部にトルエン 4.9 部を添加して室温で約 1 時間攪拌し、上澄み液を除去した。次いで、オルソフェニルフェノール 1000 部と三塩化リン 1009 部を、モル比 1:1.25 の割合で反応釜に添加し、室温で 1 時間混合後、5 時間かけて 150℃ まで昇温させると塩化水素が発生した。これに塩化亜鉛 5.9 部を添加し、200℃ で 4 時間反応させて、6-クロロ (6H) -ジベンゾ- (c, e) (1, 2) -オキサホスホリン (DOP-X) を得た。得られた DOP-X にトルエン 500 部を添加して室温で約 1 時間攪拌し、上澄み液を除去して、DOP-X の精製を行った。さらに、これにオルソフェニルフェノールとのモル比で 1:1 となるように水 77 部を添加し、またトルエン 1000 部を添加して加水分解を還流状態下に行うとともに、発生する塩化水素ガスを除去した。次いで 50~60℃ の温水 2000 部を添加し、攪拌した後、水層を分離し、さらに水 1000 部で水洗浄を 5 回行った。その後、油層中の水分を共沸脱水した後、活性炭処理を行い、次いで、これに水 2000 部を添加し溶解して冷却した後、固形物を取り出し、さらに水 1000 部で洗浄した。これを 130℃ で、13.3 kPa の減圧下で、脱水して粉末状の 6-オキサホスホリン (DOP) を得た。なお、ろ液からもさらに DOP を回収できた。DOP 組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量は、原子吸光分析およびイオンクロマト測定法により測定した。不純物の有機化合物の含有量は、NMR 分析、IR 分析により定量した。また嵩密度等の測定結果を表 1 に示す。

【0064】実施例 2-1

実施例 1-1 において、DOP-X を製造した後にトルエンによる処理を施すことなく加水分解反応まで実施例 1-1 と同様の操作を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8% 水酸化ナトリウム水溶液 8000 部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに 20% 硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを 130℃ で、13.3 kPa の減圧下で、脱水して粉末状の DOP 組成物を得た。DOP 組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表 1 に示す。

【0065】実施例 3-1

実施例 1-1 において、DOP-X を製造した後にトルエンによる洗浄を 2 回繰り返した以外は、実施例 1-1

と同様にして粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0066】実施例4-1

実施例1-1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施すことなく加水分解反応まで実施例1-1と同様の操作を行い、しかもその後の水洗浄の回数を2回に変更した以外は実施例1-1と同様にして粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0067】実施例5-1

実施例1-1において、OPPにトルエンによる処理を施すことなく、しかもDOP-Xを製造した後にトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1-1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して塊状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0068】実施例6-1

実施例1-1において、OPPにトルエンによる処理を施さないこと以外は実施例1-1と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物を冷却して白色粒状物を分離した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0069】

#### 【比較例】比較例1-1

実施例1-1において、DOP-Xを製造した後にトルエンによる精製を行わなかったこと以外は実施例1-1

と同様の加水分解反応を行った。その後、生成物にトルエン1000部を添加して冷却した。次いで生成物を冷却して固形生成物をろ過して取り出した後、トルエン300部で洗浄し、粉末状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0070】比較例2-1

実施例1-1において、DOP-Xの製造までは同様の操作を行った。次いで、水8000部を加え、過剰の水の存在下に加水分解を還流状態下に行った。その後、生成物を冷却して、白色粒状物をろ過した。次いで、8%水酸化ナトリウム水溶液8000部を加え、しかもこの液を中性になるようにした。これを活性炭でろ過し、ろ液にさらに20%硫酸水溶液を徐々に添加して白色結晶を得た。これを130℃で、13.3kPaの減圧下で、脱水して塊状のDOP組成物を得た。DOP組成物が含む亜鉛金属含有量、塩素原子含有量、不純物の有機化合物の含有量を表1に示す。

#### 【0071】実施例1-2～6-2 (DOPの添加)

実施例1-1～6-1で得られたDOPをブライトのポリエステルへ5重量部混合して、バンバリミキサーおよびロールミルを使用してペレットを作成し、これをスクリュウタイプ射出成型機で試験片を作成し、ASTM-D-1003の方法に従って、全光線透過率を測定した。その結果を表1に示した。また、ブライトのポリプロピレンにDOPを0.5部とキマソープ944LD、DSTDT、IR1425WLを各々0.1重量部添加混合して、バンバリミキサーおよびロールミルを使用してエステルと同様の方法でペレットを作成したものをPP-Aとした。また、同様にして、DSTDT、IR1010を各々0.1重量部添加混合したものをPP-Bとした。

#### 【0072】比較例1-2～2-2

比較例1-1、1-2のDOPを使用して実施例1-1～6-1と同様のサンプルを作成して全光線透過率を測定した。以上の実施例、比較例の結果を表1に示す。

#### 【0073】

#### 【表1】

25

26

		実施例1-1	実施例2-1	実施例3-1	実施例4-1	実施例5-1	実施例6-1	比較例1-1	比較例2-1
DOP	項目								
	亜鉛金属含有量(ppm)	10	5	11	20	2	3	2400	1
	塩素原子含有量(ppm)	50	12	15	18	7	9	2350	220
	不純物含有量(%)	0	0.1	0	0	3	1	5	5
	形状	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末	微粉末	粉末	塊状
	嵩密度 $\text{cm}^3/\text{g}$	1.82	1.81	1.79	1.8	1.77	1.95	2.05	2.2
		実施例1-2	実施例2-2	実施例3-2	実施例4-2	実施例5-2	実施例6-2	比較例1-2	比較例2-2
素材 ポリエステル組成	項目								
	全光線透過率(%)	95	94	93	92	94	95	88	87
	着色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	黄色味	黄色味
PP-A	全光線透過率(%)	97	96	96	95	97	98	89	88
	着色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	黄色味	黄色味
PP-B	全光線透過率(%)	98	95	97	96	95	96	88	87
	着色性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	黄色味	黄色味

【0074】表1の結果からも明らかなように、本発明は、嵩密度が $2.00\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の微粉末状有機リン系組成物を用いることにより、均一混合が可能とな \*

\*り、ポリエステル、ポリプロピレンに対する透過率が、改善されることができ、透明性ととも耐着色性にも優れているので、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 秀夫  
大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA03 AB02 AB40 AB48  
AB49 AB80 VA66 VB20  
4H050 AA01 AA03 AB02 AB40 AB48  
AB49 AB50 AB60 AB80  
4J002 AC081 BB001 BC031 BC041  
BC051 BC061 BG031 BG101  
BN151 CD051 CD061 CD111  
CD131 CF061 CF071 CF161  
CG001 CG041 CL001 CM041  
CN031 DA107 EW136 EW146  
FD026 FD136 FD186



**PHOSPHORUSSCONTAINING FLAME RETARDERS**

**Patent number:** JP52047891  
**Publication date:** 1977-04-16  
**Inventor:** ENDOU SEIJI; KASHIWARA TAKAO; OYOKU  
AKITADA; SHIZUKI TATSUHIKO; IKEGAMI ATSUSHI  
**Applicant:** TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
**- International:** C08G63/06; D01F6/62; C08G63/00; D01F6/62; (IPC1-  
7): C08G63/06; C08G63/22; D01F6/62  
**- european:**  
**Application number:** JP19750124164 19751014  
**Priority number(s):** JP19750124164 19751014

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP52047891**

**PURPOSE:**Phosphorus-containing compounds of the formulal(where R1 is a monovalent ester-forming functional group;R2 and R3 are halogen or C1-10 hydrocarbon groups, and they may be same or different each other;A is a divalent or trivalent organic residue;n1 is 1-2;and n2 and n3 are integers of 9-4).

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫特許公報(B2)

昭55-41610

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)10月25日

C 08 G 63/22

6505-4J

発明の数 1

D 01 F 63/68

6505-4J

D 01 F 6/62

6768-4L

(全15頁)

1

2

## ⑭耐炎性ポリエステル製造法

⑮特 願 昭50-124164

⑯出 願 昭50(1975)10月14日

公 開 昭52-47891

⑰昭52(1977)4月16日

⑱発 明 者 遠藤誠司

大津市本堅田町1300番地の1

⑲発 明 者 柏原喬雄

大津市本堅田町1300番地の1

⑳発 明 者 尾浴秋忠

大津市本堅田町1300番地の1

㉑発 明 者 静木辰彦

大津市本堅田町1300番地の1

㉒発 明 者 池上淳

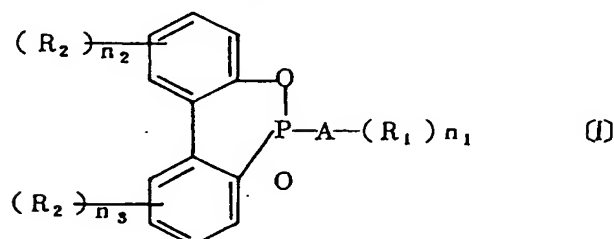
大津市真野町125番地の1

㉓出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

## ㉔特許請求の範囲

1 一種以上のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と一種以上のジオールもしくはそのエステル形成性誘導体より、或いは一種以上のオキシカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体より耐炎性ポリエステルを製造するに際し、ポリエステル中のリン原子含有量が500～50000 ppm となるように下記一般式(I)で示されるリン化合物を添加することを特徴とする耐炎性ポリエステルの製造法。



(式中、 $R_1$ は1価のエステル形成性官能基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ は同じかまたは異なる基であつて、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、 $R_1$ より選ばれ、Aは2価もしくは3価の有機残基を表わす。また $n_1$ は1または2、 $n_2$ 、 $n_3$ はそれぞれ0～4の整数を表わす。)

## 発明の詳細な説明

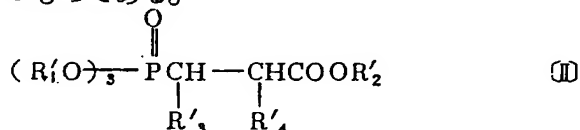
本発明は優れた耐炎性を有する繊維、フィルム、ボードなどの成形品を形成することのできるポリエステル製造法に関する。

近年人間尊重の立場から繊維をはじめ種々の成形物において難燃化の必要性がさげばれ、色々な努力が払われている。線状ポリエステルから製造される成形品においても耐炎性を付与するために、

15 ポリマー製造時に耐炎性付与物質を付加して共重合またはブレンドさせる方法、成形品の製造時に線状ポリエステルに耐炎性付与物質を練り込む方法あるいは線状ポリエステルからの成形品を後加工することにより耐炎性を付与する方法などが提案されている。これらの方法の中で工業的価値を考慮に入れた場合、一番容易でかつ得られる成形品の諸性能を損わないという点でポリマー製造時に耐炎性付与物質を添加して共重合する方法が有利であり、この目的のために従来から種々のリン系化合物が用いられている。リン系化合物をポリエステル製造時に添加する場合には、従来リン酸トリフェニルのようなリン酸エステル類やベンゼンホスホン酸誘導体のようなホスホン酸類などが用いられてきた。しかしこのような化合物を用いる場合には、ポリエステルの製造時に触媒の失活現象が起つたり、エーテル結合が生成して得られるポリマーの融点が低下したり、またポリマーのゲル化の原因になつたりするだけでなく、ポリエステル製造系よりのリン化合物の飛散が大きいために難燃性の優れたポリマーを得るのが困難であり、さらに飛散したリン化合物により環境が汚染されるなどの種々の問題点があつた。

3

本発明者らは上記の問題点を解決するために、好適なリン化合物を探索した結果、後述する特定構造を有するホスホン酸誘導体を用いれば、通常のポリエステルを重合するときと同様の方法で殆んど問題点もなく線状のポリエステルが製造され、5 得られたポリエステルはエーテル結合の含有量が極めて小さくまた優れた難燃性を有することを見出した(特願昭50-7072号)。上記のホスホン酸誘導体とは下記一般式(II)で示される構造を持つものである。

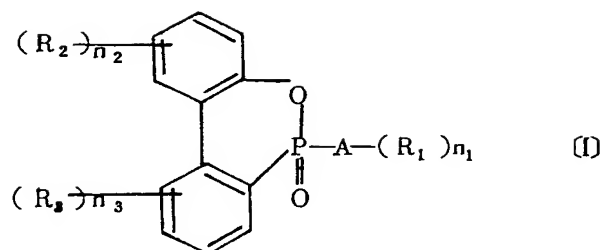


(式中、 $R'_1$  および  $R'_2$  は炭素原子数1~18の1価の炭化水素基、 $R'_3$  および  $R'_4$  は水素原子または炭素原子数1~4の炭化水素基を表わす。)

しかし耐炎性ポリエステルを製造する際に一般式(II)で示されるホスホン酸誘導体をポリエステル5の製造系に添加すれば、上記ホスホン酸誘導体が3官能性の化合物であるために、架橋反応を起す可能性があり、得られる生成物中に架橋部分の混入を避けられない。従つてこのような耐炎性ポリエステルを熔融成形して繊維、フィルムなどの成形品を製造する場合に、成形品の物性を低下させたり、或いは操作性を低下させることになる。

本発明者らは上記の事情に鑑み、耐炎性の優れたポリエステルを与え、しかも架橋化作用のないリン化合物を探索した結果、極めて好適な化合物を見出し、以下に示す本発明を完成するに至つた。30 すなわち本発明は一種以上のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と一種以上のジオールもしくはそのエステル形成性誘導体より、或いは一種以上のオキシカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体より耐炎性ポリエステルを製造するに際し、上記ポリエステル中のリン原子含有量が500~50000ppmとなるように下記一般式(I)で示されるリン化合物を添加することを特徴とするものである。


4



(ただし式中、 $R_1$  は1価のエステル形成性官能基、10  $R_2$ 、 $R_3$  は同じかまたは異なる基であつて、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1~10の炭化水素基、 $R_1$  より選ばれ、A は2価もしくは3価の有機残基を表わす。また  $n_1$  は1または2、 $n_2$ 、 $n_3$  はそれぞれ0~4の整数を表わす。)

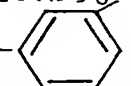
本発明において耐炎性ポリエステルを製造する際に用いられるリン化合物は前記一般式(I)で示されるものであるが、式中  $R_1$  としては具体的にはカルボキシ基、カルボキシ基の炭素原子数が1~6のアルキルエステル、シクロアルキルエステル、アリアルエステル、ヒドロキシ基、炭素原子数2~7のヒドロキシアルコキシカルボニル基および  $\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ C - O - C - \parallel \\ O \end{array}$  で示される基などが挙げられる。

また  $R_2$ 、 $R_3$  としては塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基および上記した  $R_1$  の1価の基などが好ましいものとして挙げられる。

一方Aとして好ましいものはメチレン、エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレンなどの低級アレキレン基、1,3-フエニレン、1,4-フエニレンなどのアリーレン基、1,3-キシリレン、1,4-キシリレン、 $-\text{CH}_2-$    $-\text{CH}_2-$

35 などの2価の基、 $\text{CH}_2 - \overset{\overset{|}{R_4}}{\underset{\underset{|}{R_4}}{C}} - (\text{CH}_2)_{n_4}$

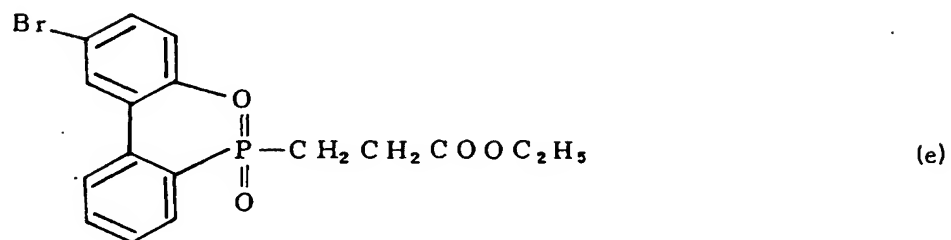
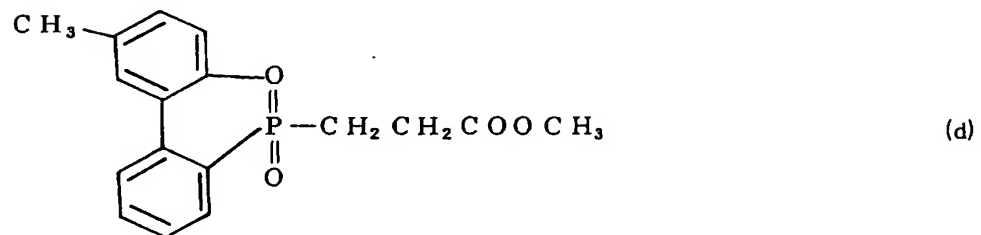
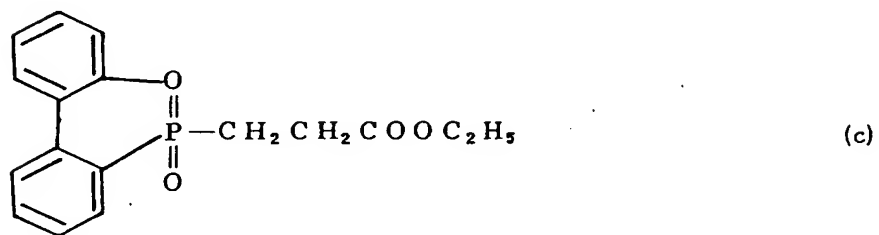
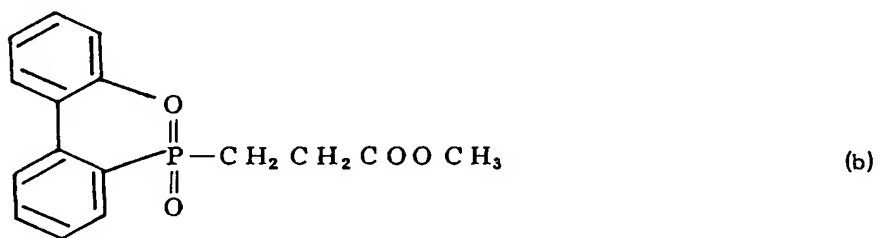
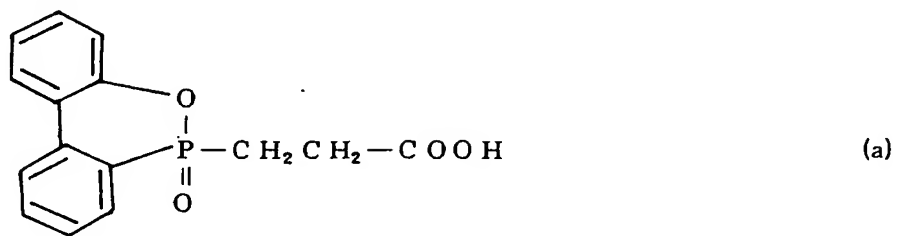
( $R_4$  は水素原子またはメチル、エチルなどの低級アルキル基、 $n_4$  は0または1を表わす。)

40 で示される3価の基、 $-\text{CH}_2-$    $-\text{CH}_2-$  などが挙げられる。なお上記の炭化水素基は塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。

5

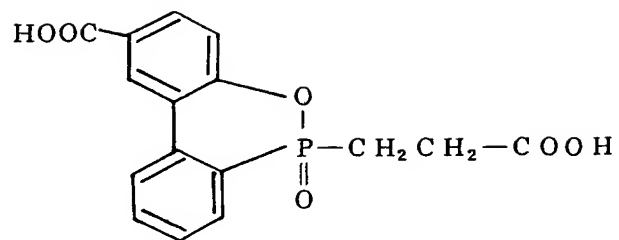
6

前記一般式(I)で示されるリン化合物の具体的な 例としては次に示すものが挙げられる。

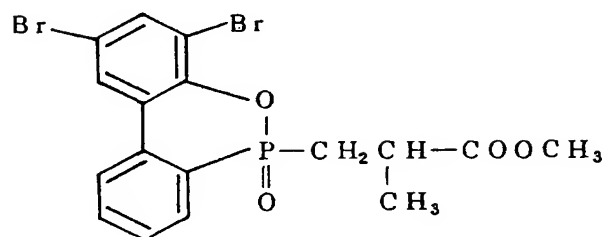


7

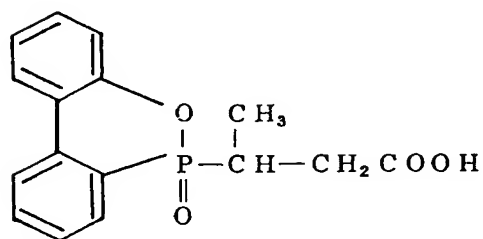
8



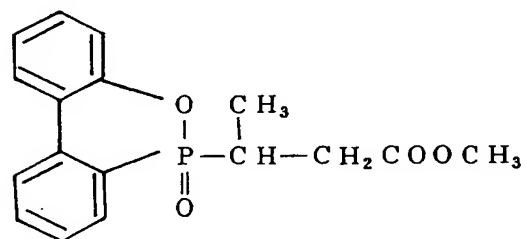
(f)



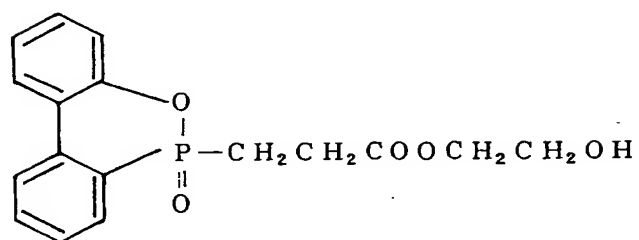
(g)



(h)



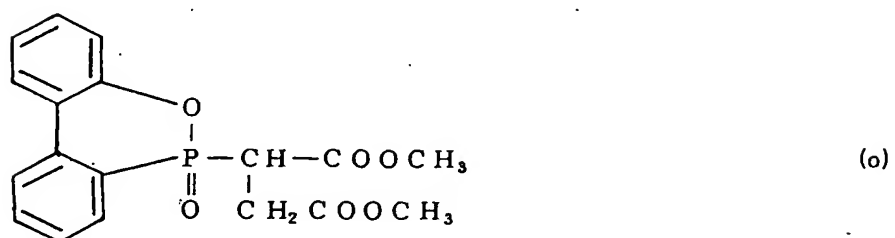
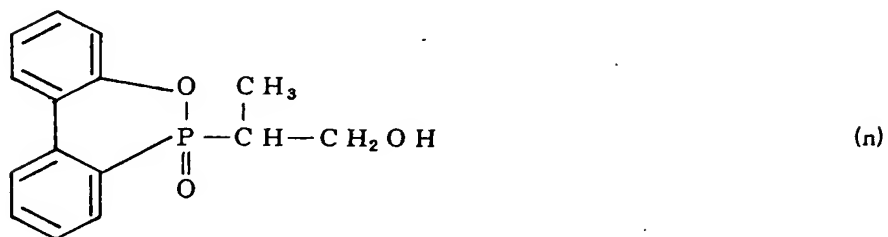
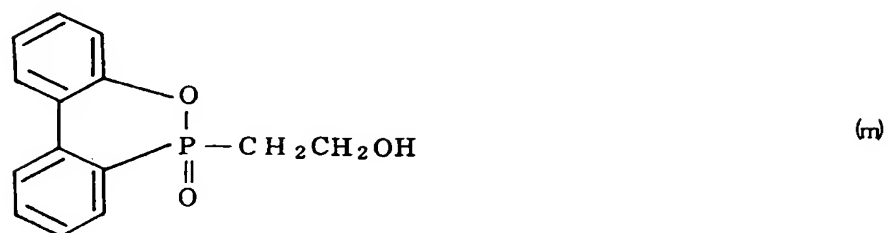
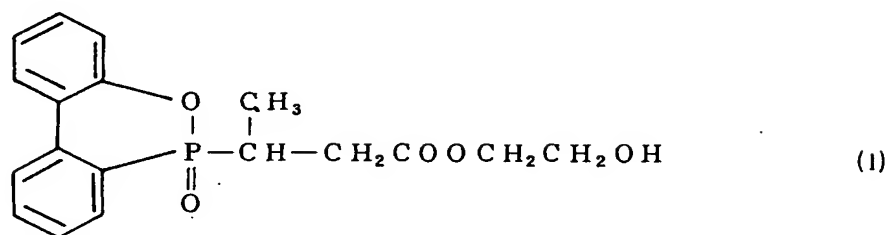
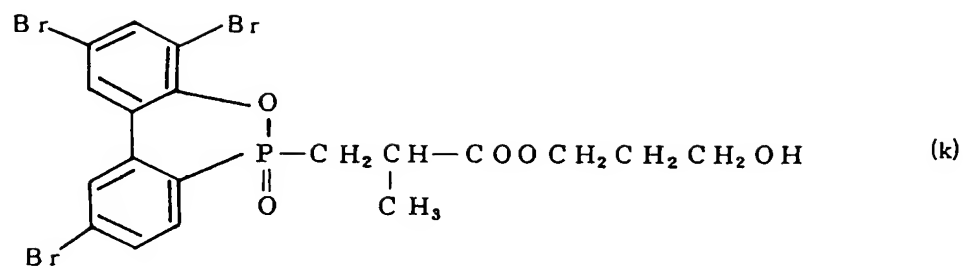
(i)



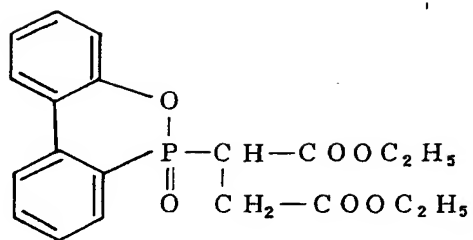
(j)

9

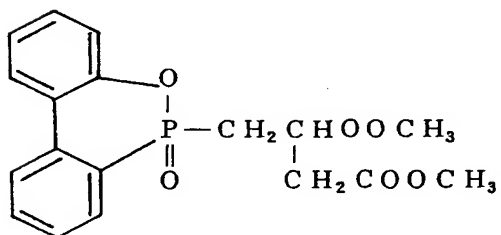
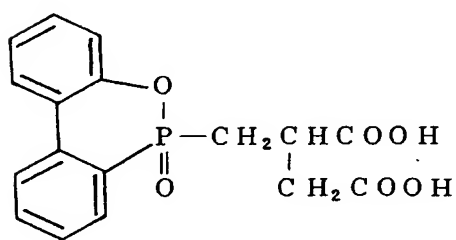
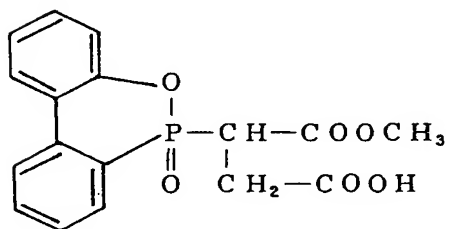
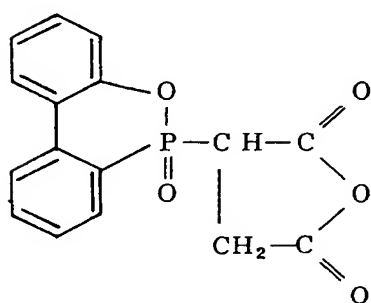
10



11



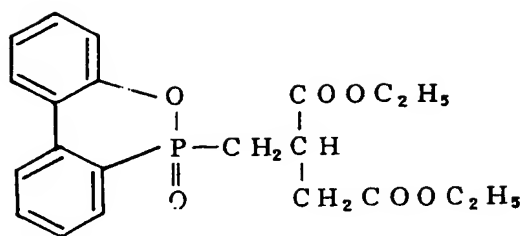
12



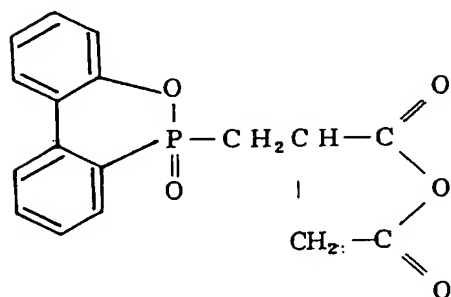


13

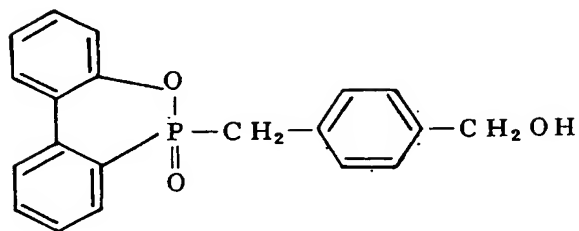
14



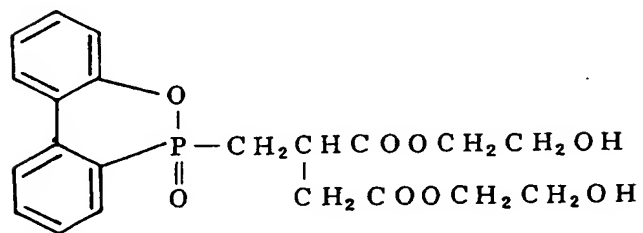
(u)



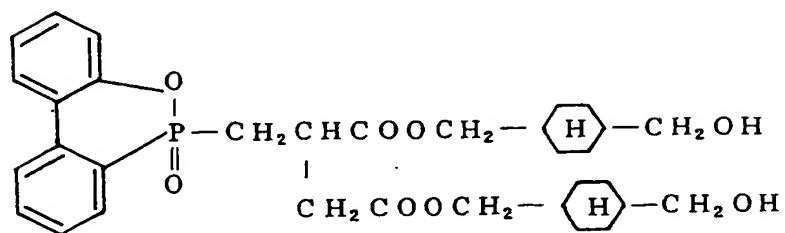
(v)



(w)

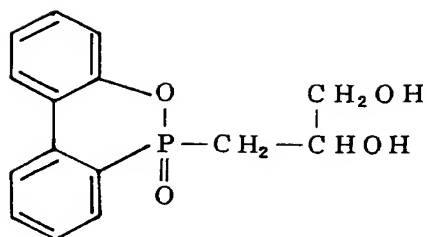


(x)



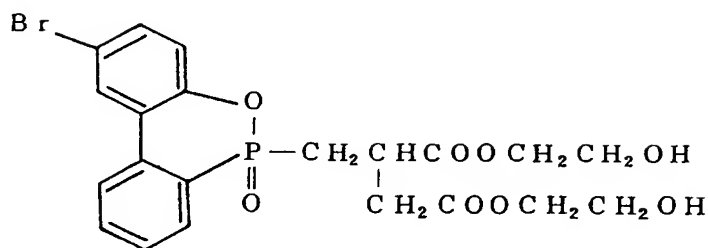
(y)

15

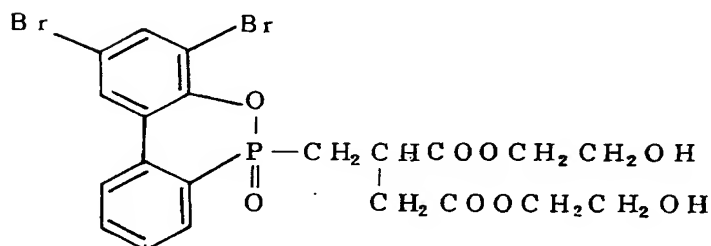


16

(z)



(α)



(β)

上記の化合物は次のようにして合成することができる。例えば(b)で示されるリン化合物は3, 4, 5, 6-ジベンゾ-1, 2-オキサホスファーン-2-オキシドをアクリル酸メチルに附加させることにより合成させることができる(ドクレディ・アカデミイ・ナウク・エスエスエスアール(Dokl. Akad. Nauk SSSR) 85, 349 (1952) 30 参照)。他のリン化合物も例えば製造例に示すように同様にして3, 4, 5, 6-ジベンゾ-1, 2-オキサホスファーン-2-オキシドまたは、その誘導体に対応するビニル基もしくはビニリデン基を有する化合物と反応させることにより合成35 することができる。

本発明において一般式(I)で示されるリン化合物はポリマー中にリン原子として500~50000 ppm 含まれるように使用するのが適当であり、特に通常の繊維用ポリエステルでは1000~40 10000 ppm になるように使用するのが好ましい。

上記リン化合物の使用量が上記の範囲より小さくなれば所望の耐炎性を有するポリエステルを得

るのが困難になり、一方使用量が上記の範囲より大きくなれば、得られるポリエステルの物理的性質が低下するだけでなく、またポリエステルの製造する際の操作性が低下するので好ましくない。

本発明において耐炎性ポリエステルの製造する際に上記リン化合物をポリエステル製造系に添加する方法については特に限定されない。すなわち例えばジカルボン酸ジエステルとジオールとのいわゆるエステル交換法によりポリエステルの製造する際にはエステル交換反応の際に上記リン化合物を添加してもよいし、エステル交換反応後の重縮合反応前または重縮合反応の比較的初期段階で添加することもできる。またジカルボン酸とジオールとのいわゆるエステル化法によりポリエステルの製造する際においても任意のエステル化段階で添加することができる。

また一般式(I)で示される化合物は本発明の耐炎性ポリエステルの製造する際にメタノール、エタノールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの2価アルコールに溶解もしくは分散させ

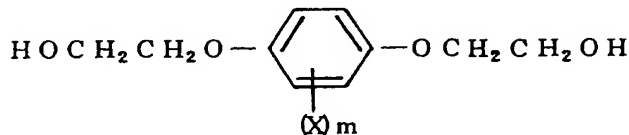
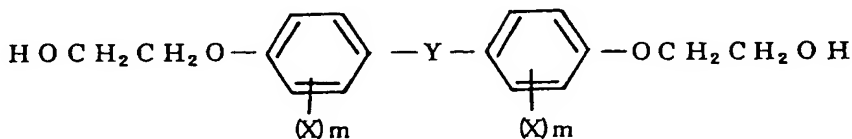
17

て反応系に添加するのが好ましい。

本発明において耐炎性ポリエステルを製造するために用いられるジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、5,4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,5-ジブロムテレフタル酸、テトラブロムテレフタル酸などの芳香族カルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、\*

18

\*ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂肪族、脂環族ジカルボン酸或いはこれらの混合物が挙げられる。一方ジオール成分としてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられるが、下記一般式で表わされるジオールを共重合成分に用いる場合には得られるポリエステルの耐炎性は一層良好となる。



(式中、Xはハロゲン原子を表わし、Yはアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、-S-、-SO-、SO<sub>2</sub>- または -O-を表わす。またmは1~4の整数を表わす。)

またポリエステルを製造するために用いられるオキシカルボン酸成分としては例えば4-オキシ安息香酸、4-ヒドロキシエトキシ安息香酸、オキシピバリン酸などが挙げられる。

本発明において耐炎性ポリエステルは上記のジカルボン酸成分、ジオール成分および一般式(I)で示されるリン化合物より、或いはオキシカルボン酸成分および一般式(I)で示されるリン化合物より製造されるが、ポリエステルの製造方法、例えばエステル交換またはエステル化、重縮合などの条件は従来公知の方法に準じることができる。例えばポリエステルを形成するためのジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを用いて本発明の耐炎性ポリエステルの製造する場合について述べれば、エステル交換反応には従来公知の金属化合物、たとえば酸

化リチウム、リチウムメチラート、リチウムエチラート、リチウムグリコレート、酢酸リチウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムグリコレート、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどのアルカリ金属化合物、ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、亜鉛グリコレート、安息香酸亜鉛、カプロン酸亜鉛、酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、アンチモン酸亜鉛、亜ゲルマン酸亜鉛、ゲルマン酸亜鉛などの亜鉛化合物、酢酸マンガン、クエン酸マンガン、ホウ酸マンガン、マンガングリコレート、亜アンチモン酸マンガンなどのマンガン化合物、ギ酸コバルト、塩化コバルト、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、ヒドロキシ安息香酸コバルトなどのコバルト化合物、酢酸カルシウム、安息香酸カルシウム、マロン酸カルシウム、アジピン酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属化合物、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド、シユウ酸チタニルアンモニウム、シユウ酸チタニル

19

カリウム、シユウ酸チタニルストロンチウム、酒石酸チタニルカリウム、酒石酸チタニルアンモニウム、チタングリコレート、チタンアセチルアセトネート、あるいは次の構造を有するもの  $MHTi(OR)_6$ 、 $M_2Ti(OR)_6$ 、 $M'[HTi(OR)_6]_2$ 、 $M'Ti(OR)_6$ 。（ただしMはアルカリ金属、M'はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、Rは炭素原子数1～6のアルキル基を表わす。）などのチタン化合物を触媒に用いて150～240℃の温度で、一方エステル化反応にはエステル交換反応に用いられるのとはほぼ同じ金属化合物を触媒に用いて常圧～5 mmHgの圧力下、200～280℃の温度で行つて所定の反応生成物を得て、これをアンチモン金属、あるいは三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモングリコレート、アンチモンアルコラート、酢酸アンチモン、アンチモンフェノレートなどのアンチモン化合物、無定形二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムアルコレート、ゲルマニウムフェノレート、ゲルマン酸カルシウム、ゲルマン酸ナトリウム、ゲルマン酸タリウムなどのゲルマニウム化合物、また前記のチタン化合物などの金属化合物の存在下に1 mmHg以下の高真空中に250～320℃の温度で重縮合することにより目的とするポリエステルを得ることができる。すなわち本発明の最大の特徴は従来公知の方法を殆んど踏襲して耐炎性の優れたポリエステルを得られることである。

また本発明において耐炎性ポリエステルを製造する場合、前記一般式(I)で示されるリン化合物はリン原子が環員子になつているためか、通常使用されるリン化合物を用いる場合に比較して極めて熱的に安定である。従つて重縮合反応時にリン化合物の熱分解に基づくゲル化反応などの副反応が殆んど起らないため、本発明の方法で得られるポリエステルは色調が良く、また従来の耐炎性ポリエステルより優れた物性を有している。そのためこのポリエステルより優れた性質を有する難燃性成形品を製造することが可能である。

なお本発明の実施に際して用いる前記一般式(I)で示されるリン化合物のエステル形成性官能基が1個の場合には上記のリン化合物は末端停止剤として作用することもあるので、公知の多官能性化合物例えばペンタエリスリトール、三官能カルボン酸などを併用するのが好ましいことである。

20

また本発明により耐炎性ポリエステルを製造する際に通常用いられる添加剤、例えば有機アミン、有機カルボン酸アミドなどのいわゆるエーテル結合の抑制剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料、さらに安定剤、可塑剤、制電剤などを用いることは本発明の趣旨よりはずれるものではない。

以下製造例および実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお実施例中、部とあるのは重量部を、パーセントとあるのは重量パーセントを意味し、固有粘度はフェノール-1,1,2,2-テトラクロロエタン混合溶媒（重量比3:2）中30℃で測定した値より求めたものである。耐炎性は、ポリエステル重合体を常法により紡糸延伸して得た糸をメリヤス編みとして、その1グラムを長さ10cmにまらめて径1.0mmの針金コイル中に挿入して、45°の角度に保持し、下端から点火し、火源を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰返し、全試料を燃焼しつくすのに要する点火回数を求め、5個の試料についての平均値で表わしたものである。

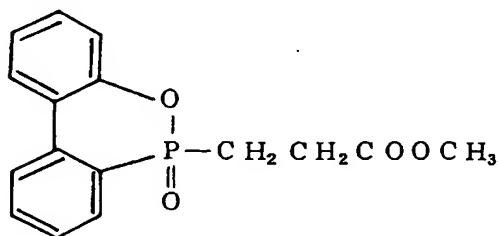
#### 製造例 1

攪拌機、還流用コンデンサー、温度計および滴下ロートを備えた四つ口フラスコに3,4,5,6-ジベンゾ-1,2-オキサホスファン-2-オキシド（以下DBOPと略称する）50.3g、アクリル酸メチル200gおよびメチルアルコール440gを仕込み、35℃に保つた水浴上で攪拌しながら滴下ロートより1規定のナトリウムメトキシドのメチルアルコール溶液を滴下した。反応系内の温度が65℃を越えないように注意しながら、上記のメチルアルコール溶液36gを10分間掛つて滴下した。得られた溶液は微かな褐色を呈しており、ヨード法による分析からDBOPの反応率は9.3%、ガスクロマトグラフィによる分析からアクリル酸メチルの反応率は9.8%であることが確認された。

次にこの溶液を100℃、1 mmHg以下の減圧下で2時間掛けてメタノールなどの揮発分を留去したあとの残分は室温で粘稠な微褐色の液体Aであり、その残留分率は5.9.8%であり、屈折率（ $n_D^{30}$ ）は1.6071であつた。更にAの1部を蒸留することにより、22.2℃/0.2 mmHgで主留分を得た。この主留分の屈折率は1.6068であ

21

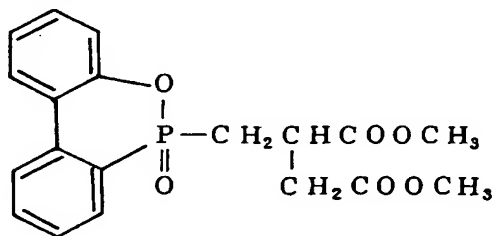
り、赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルの解析から下記の構造式を有するものであることが判つた。またこの主成分の元素分析値はP = 10.20%, C = 63.62%, H = 5.01%であり、理論値P = 10.25%, C = 63.57%, H = 5.00%とよく一致した。



## 製造例 2

製造例1で用いた四つ口フラスコにDBOP 508g、イタコン酸ジメチル372gおよびメチルアルコール390gを仕込み、製造例1と同様にして10分間掛けて1規定のナトリウムメトキシドのメチルアルコール溶液33gを滴下させることにより反応を進行させた。得られた溶液は微かな褐色を呈しており、ヨード法による分析からイタコン酸ジメチル反応率は98.8%であることが確認された。

次にこの溶液を100℃、1mmHg以下の減圧下で2時間掛けて揮発分を留去した後の残分は室温でガラス状の半固体Bであり、その残留分率は66.7%であつた。Bをエタノール溶液で1/10規定のナトリウムメトキシドで滴定したときの酸化は0 meq/kgであり、元素分析によるP含有率は8.24%であつた。またBをエチレングリコールから再結晶することにより、融点88.1℃の白色固体を得た。この固体は赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルの解析から下記の構造を有するものであることが判つた。またこのものの元素分析値はP = 8.25%, C = 61.01%, H = 5.11%であり、理論値P = 8.27%, C = 60.96%, H = 5.12%とよく一致した。

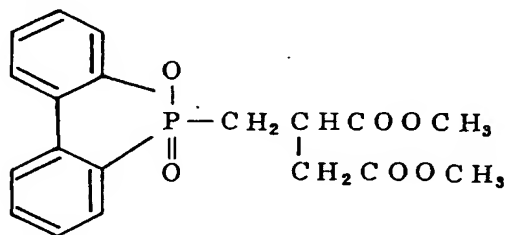


22

## 製造例 3

攪拌機、還流コンデンサー、温度計および窒素吹込口を備えた四つ口フラスコにDBOP 497g、イタコン酸ジメチル400gを仕込み、150℃に保つた油浴上で攪拌しながら窒素雰囲気下に4時間反応させた。次いで窒素吹込み口を閉じ、還流コンデンサーを取りはずし、留出管を取り付けて150℃、1mmHg以下の減圧下で2時間掛けて、未反応のイタコン酸ジメチルを留去した。得られたものは無色透明の室温でガラス状の半固体Cであり、ヨード法による分析から未反応のDBOPの残存率は0.5%であり、元素分析によるP含有率は8.26%であり、酸価は4 meq/kgであることが確認された。

更にCをエチレングリコールから再結晶することにより、融点88.2℃の白色の固体を得た。この固体は赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルの解析から下記の構造式を有する化合物であり、元素分析によるP含有率は8.29%であり、理論値8.27%とよく一致していることが確認された。



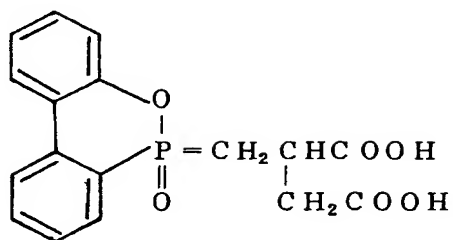
## 製造例 4

製造例3で用いた四つ口フラスコにDBOP 540g、イタコン酸316gを仕込み、製造例3と同様にして、反応を行ない、次いで揮発分を留去させた。得られたものは融点86℃の無色透明の固体Dであり、ヨード法による分析から未反応のDBOPの残存率は0.7%であり、元素分析によるP含有率は8.93%であることが確認された。

更にDをジオキサンから再結晶することにより、融点189.4℃の白色の固体を得た。この固体は赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルの解析から、下記の構造式を有する化合物であり、元素分析値はP = 8.95%, C = 58.88%, H = 4.39%であり、理論値P = 8.94%, C = 58.96%, H = 4.37%とよく一致していること

23

とが確認された。



#### 製造例 5

攪拌機、温度計、窒素吹込口および留出管を備えた1ℓ四つ口フラスコに製造例4で製造した固体D 346gおよびエチレングリコール346gを仕込み、200℃に保った油浴上で攪拌しながら、窒素雰囲気下に生成した水をエチレングリコールとともに留出させながら4時間反応させた。最終的に水36g、エチレングリコール29gを含む溶液65gを留出させた。

得られた溶液は無色透明の室温で粘稠な液体Eであった。この液体Eの元素分析によるP含有率は5.11%、ヨード法による3価のリン含有率は0.01%であり、屈折率は1.5362、30℃における粘度は24.0ポイズであった。また、フェノールフタレイン指示薬を用い、1/10規定の水酸化ナトリウム溶液で滴定することにより測定した酸価は0.09 eq/kgであり、1/2規定水酸化カリウム95%エチルアルコール溶液でケン化し、1/2規定塩酸溶液で滴定することにより測定したケン化価は4.77 eq/kgであった。これらの値から算出したカルボン酸のエチレングリコールエステル化率は98%であった。

#### 製造例 6

製造例5で用いた四つ口フラスコにDBOP 216g、イタコン酸130gおよびエチレングリコール346gを仕込み160℃に保った油浴上で攪拌しながら、窒素雰囲気下に生成した水をエチレングリコールとともに留出させながら2時間反応させた。さらに浴温度を195℃に上げ4時間反応をつづけ、最終的に水30g、エチレングリコール3gを含む溶液33gを留出させた。得られた溶液は無色・透明の室温で粘稠な液体Fであった。この液体Fの元素分析によるリン含有率は4.50%、ヨード法による3価のリン含有率は0.04%であり、屈折率は1.5227、粘度は9.7ポイズであった。また製造例4と同様に測定

24

した酸価は0.17 eq/kg、ケン化価は4.42 eq/kgであった。これらの値から算出したカルボン酸のエチレングリコールエステル化率は95%であった。

#### 5 実施例 1

388部のジメチルテレフタレート、248部のエチレングリコール、9.4部のリン化合物b（製造例1で得られた液体A）、ジメチルテレフタレートに対し0.09%の酢酸亜鉛、および0.03%の三酸化アンチモンからなる混合物を150～230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行なった。ついで系の温度を30分間で275℃に、系の圧力を徐々に減じて45分後に0.2mmHgとし、この条件下で更に80分間反応を続けた。得られたポリマーは固有粘度0.56、融点256℃、ポリマー中のリン残存率は97%であった。また耐炎性は5.1回であった。

#### 実施例 2

実施例1で用いたリン化合物の代りにリン化合物mを9.8部を用いた以外は実施例1と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーは固有粘度0.54、融点255℃、リン残存率は91%であった。また耐炎性は5.1回であった。

#### 比較例 1

実施例1で用いたリン化合物の代りにリン酸トリフェニルを10.2部用いた以外は実施例1と同様にエステル交換反応を行なったところ、反応の途中でエチレングリコールが留出しはじめ反応は完結せず、ポリエステルを製造することができなかった。

#### 比較例 2

388部のジメチルテレフタレート、248部のエチレングリコール、ジメチルテレフタレートに対し、0.03%の酢酸亜鉛、および0.03%の三酸化アンチモンの混合物を150～230℃で120分間加熱し、エステル交換反応を行なった。この系に10.2部のリン酸トリフェニルを添加し、ついで系の温度を30分間で275℃に、系の圧力を徐々に減じていったところ急激に粘度が上昇しゲル状となつた。このため目的とするポリエステル繊維が得られなかった。

#### 比較例 3

実施例1で用いたリン化合物の代りにベンゼンホスホン酸ジエチルを8.1部用いた以外は実施例

25

1と同様にしポリマーを得た。得られたポリマーは固有粘度0.59、融点256℃、リン残存率は45%であつた。また耐炎性は5.2回であつた。

#### 実施例 3

388部のジメチルテレフタレート、248部のエチレングリコール、14.6部のリン化合物t、ジメチルテレフタレートに対し0.07%の酢酸亜鉛、0.02%のシウ酸チタニルカリウムおよび0.01%の三酸化アンチモンからなる混合物を150~230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行つた。ついで系の温度を30分間で275℃にし、系の圧力を徐々に減じて45分後に0.2 mmHgとし、この条件下で更に60分間反応を続けた。得られたポリマーは固有粘度0.61、融点254℃、リン残存率は93%であつた。また耐炎性は5.2回であつた。

#### 実施例 4

388部のジメチルテレフタレート、248部のエチレングリコール、5.7部の実施例1で用いたリン化合物、23部の2,2-ビス(3,5-ジブロム-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ジメチルテレフタレートに対し0.05%の酢酸亜鉛および0.05%の三酸化アンチモンからなる混合物を150~230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行つた。ついで系の温度を30分間で275℃に系の圧力を徐々に減じて45分後に0.2 mmHgとし、この条件下で更に100分間反応を続けた。得られたポリマーは固有粘度0.59、融点250℃、リン残存率は96%であつた。また耐炎性は5.6回であつた。

#### 実施例 5

335部のテレフタル酸、248部のエチレングリコール、0.2部の三酸化アンチモンおよび1.0部のトリエチルアミンからなる混合物を230℃、2.5%下で加熱し60分反応させ、この時点で10.3部のリン化合物S(製造例4で得られた固体D)を添加し、更に230℃、2.5%の条件下で60分間反応させた。ついで反応生成物を重縮合用反応容器に移し、系の温度を230℃から275℃へ40分間かかり上昇させ、圧力を徐々に減じ最終的に0.3 mmHgとした。更に275℃、0.3 mmHgの条件下に60分間反応を続けた。得られたポリマーは固有粘度0.59、融点254℃、リン残存率は94%であつた。また耐炎性は5.0

回であつた。

#### 実施例 6

実施例1で得たポリマーを常法に従つて温度290℃、紡糸速度300 m/分で紡糸を行い未延伸糸を得た。ついでこの未延伸糸をホットピン温度80~85℃で常法に従い延伸を行い、糸が切れるまでの最大延伸倍率を求めたところ6.1倍であつた。

#### 比較例 4

388部のジメチルテレフタレート、248部のエチレングリコール、7.4部の2-エトキシカルボニルエチルホスホン酸ジエチル、ジメチルテレフタレートに対し0.009%の酢酸亜鉛、0.02%のシウ酸チタニルカリウムおよび0.01%の三酸化アンチモンからなる混合物を150~230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行つた。ついで系の温度を30分間で275℃にし、系の圧力を徐々に減じて45分後に0.2 mmHgとしこの条件下で更に35分間反応を続けた。得られたポリマーは固有粘度0.56、融点256℃、リン残存率は9.7%であつた。また耐炎性は5.1回であつた。このポリマーを実施例6と同様にして延伸したところ、最大延伸倍率は5.7倍であつた。

#### 実施例 7

500部のジメチルテレフタレート、360部のエチレングリコール、20.2部のリン組成物(製造例5で得られた液体E)、ジメチルテレフタレートに対し0.045%の酢酸亜鉛および0.05%の三酸化アンチモンからなる混合物をオートクレーブに仕込み150~230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行つた。次いで系の温度を30分間で275℃にし、系の圧力を徐々に減じて45分後に0.2 mmHgとし、この条件下で更に60分間反応を続けた。得られたポリマーは固有粘度0.636、融点257℃、ポリマー中のリン残存率は99%であつた。また耐炎性は5.3回であつた。

#### 実施例 8

実施例7で用いたリン組成物の代りに、製造例6で得られた液体F21.9部を用いた以外は実施例7と同様にしてポリマーを得た。得られたポリマーは固有粘度0.629、融点258℃、リン残存率は98%であつた。また耐炎性は5.5回であつた。

27

28

## 実施例 9

500部のジメチルテレフタレート、360部のエチレングリコール、20.0部のリン化合物z、ジメチルテレフタレートに対し0.045%の酢酸マンガンおよび0.02%の無定形二酸化ゲルマニウムからなる混合物を反応容器に仕込み150~230℃で140分間加熱しエステル交換反応を行った。次いでこの反応容器に0.34部のリン酸トリメチルを添加後、系の温度を40分間で275℃にし、系の圧力を徐々に減じて40分後に0.1

## 実施例 10~15

500部のジメチルテレフタレート、360部

\*のエチレングリコール、ジメチルテレフタレートに対し第1表に示す所定量の触媒からなる混合物をそれぞれ反応容器に仕込み150~230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行った。次いでこの反応容器に46.5部のリン組成物(製造例6で得られた液体F)および安定剤として第1表に示す所定量のリン化合物を添加した後系の温度を40分間で275℃にし、系の圧力を徐々に減じて40分後に0.1mmHgとし、この条件下で更に反応を続けた。重合時間、得られたポリマーの特性値を第1表に記載する。なお第1表にあるポリマーの色調(b値)は0.8mm×4mmのポリマーベレットを直径40mm高さ30mmのセルに充填し、日本電色工業製の色差計101Dを用いて測定した。またポリマーの溶融時の透明性も同時に観察し、その結果を第1表に併記する。

第 1 表

実施例	触 媒 (部)	リン 化 合 物 (部)	重合時間 (分)	固有粘度	透明性	色調 (b 値)
10	酢酸亜鉛 0.175 三酸化アンチモン 0.25	2-エトキシカルボニルエチル ホスホン酸ジエチル 0.46	85	0.62	完全に透明	5.2
11	酢酸亜鉛 0.17 酢酸コバルト 0.02 三酸化アンチモン 0.25	2-エトキシカルボニルエチル ホスホン酸ジエチル 0.57	80	0.61	"	4.2
12	酢酸マンガン 0.2 三酸化アンチモン 0.25	リン酸トリメチル 0.22	105	0.60	"	4.8
13	酢酸マンガン 0.2 二酸化ゲルマニウム 0.1	亜リン酸トリフェニル 0.50	100	0.60	"	4.3
14	酢酸カルシウム 0.6 二酸化ゲルマニウム 0.1	リン酸トリメチル 0.33	105	0.59	"	4.2
15	酢酸亜鉛 0.175 三酸化アンチモン 0.25	—————	70	0.62	わずかに濁りあり	7.5

第1表より明らかなように、本発明リン化合物の存在においても、安定剤としてのリン化合物の添加により、ポリマーの色調、透明性の向上が認められ、各ポリマーの耐炎性は5.6~5.8回であり、安定剤の添加による耐炎性の低下はみられなかった。

## 実施例 16

650部のジメチルテレフタレート、460部のエチレングリコール、38部の前記(a)で示されるリン化合物のエチレングリコール溶液、ジメチルテレフタレートに対し0.035%の酢酸亜鉛および0.05%の三酸化アンチモンからなる混合物



29

をオートクレーブに仕込み150～230℃で120分間加熱しエステル交換反応を行つた。次いで系の温度を40分間で275℃にし、系の圧力を徐々に減じて0.2 mmHgとし、この条件下で更に40分間反応を続けた。得られたポリマーは5固有粘度0.620、融点257℃、ポリマー中のリン残存率は100%であつた。また耐炎性は5.0回であつた。

30

## 実施例 17

前記(α)で示されるリン化合物の代わりに50部の(β)で示されるリン化合物のエチレングリコール溶液を使用した以外はすべて実施例16と同様に反応させた。得られたポリマーは固有粘度0.621融点257℃、ポリマー中のリン残存率は100%であつた。また耐炎性は5.8回であつた。

THIS PAGE BLANK (USPTO)